

**Preparation of porous polyolefin resin membrane. - comprises moulding a compsn. comprising polyolefin resin and plasticiser to membrane, primary orienting, secondary orientation of the above product**

**Patent Assignee: KUREHA CHEM IND CO LTD**

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 10017693	A	19980120	JP 96192964	A	19960703	199813	B

**Priority Applications (Number Kind Date): JP 96192964 A ( 19960703)**

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 10017693	A		7	C08J-009/00	

**Abstract:**

JP 10017693 A

Preparation of porous polyolefin resin membrane(s)(I) comprises (1) moulding a compsn.(II) comprising (a) polyolefin resin(s) and (b) plasticiser(s) to membrane(III) (2) primary orienting (III) 1.5-3.0 times at minus 10 deg.C to 50 deg.C (3) secondary orientation of the above product, and (4) removing (b) from the product by extraction.

USE - (I) is useful as separator for cell.

ADVANTAGE - (I) has high Young's modulus and low impedance.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 11724180

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-17693

(43)公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E S		C 0 8 J 9/00	C E S A
B 3 2 B 27/32			B 3 2 B 27/32	E
	1 0 2			1 0 2
C 0 8 J 9/28	C E S		C 0 8 J 9/28	C E S
H 0 1 M 2/16			H 0 1 M 2/16	P
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-192964

(22)出願日 平成8年(1996) 7月3日

(71)出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72)発明者 目黒 和広

千葉県我孫子市並木6-1-8 ライプス  
クエアウェルズ我孫子404

(72)発明者 佐藤 宏

茨城県新治郡玉里村大字上玉里21-138

(72)発明者 寺本 嘉吉

茨城県稲敷郡阿見町荒川沖1807-2 モア  
ステージ荒川沖409

(74)代理人 弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン多孔膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】ポリオレフィンからなる多孔膜として種々の用途に対応できる機械的強度、特に高いヤング率を有する多孔膜の製造方法を提供することにある。

【解決手段】ポリオレフィン樹脂と可塑剤とからなる混合組成物を膜状体に成形し、第1延伸する工程、第2延伸する工程および可塑剤を抽出する工程を含むポリオレフィンからなる多孔膜の製造方法において、-10～50℃の温度で、少なくとも1方向に1.5～3.0倍、延伸(第1延伸)することを特徴とするヤング率40Kg/mm<sup>2</sup>以上を有するポリオレフィン多孔膜の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィン樹脂と可塑剤とからなる混合組成物を膜状体に成形し、第1延伸する工程、第2延伸する工程および可塑剤を抽出する工程を含むポリオレフィンからなる多孔膜の製造方法において、 $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度で、少なくとも1方向に1.5～3.0倍、延伸（第1延伸）することを特徴とするポリオレフィン多孔膜の製造方法。

【請求項2】膜状体が互いに異なる融点を有する少なくとも層（A）、層（B）の2層からなる請求項1記載のポリオレフィン積層多孔膜の製造方法。

【請求項3】膜状体が融点 $150^{\circ}\text{C}$ 以上の層（A）と融点 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ の層（B）とからなる請求項2記載のポリオレフィン積層多孔膜の製造方法。

【請求項4】請求項3記載の層（A）を構成する樹脂がポリ（4-メチルペンテン-1）であるポリオレフィン積層多孔膜の製造方法。

【請求項5】以下の工程からなる請求項1または2記載のポリオレフィン多孔膜の製造方法：

- 1) 混合組成物を熔融押し、膜状体にする工程、
- 2) 膜状体を $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度で少なくとも1方向に1.5～3.0倍延伸する（第1延伸）工程、
- 3) 第1延伸した膜状体から可塑剤を抽出する工程、
- 4) 膜状体の融点未満の温度、または膜状体が積層体である場合にはそれらの層の中で最も低い融点を有する層の融点未満の温度で、1.2～2.5倍に延伸する（第2延伸）工程。

【請求項6】膜状体が少なくともポリ（4-メチルペンテン-1）からなる層とポリブテン-1からなる層とを含んだ積層膜状体である請求項5記載のポリオレフィン多孔膜の製造方法。

【請求項7】第1延伸が2軸延伸である請求項1記載のポリオレフィン多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン樹脂からなる多孔膜の製造方法に関する。より詳しくはポリオレフィン樹脂からなる多孔膜を第1延伸、第2延伸および可塑剤の抽出工程を含む製造方法により製造する際、第1延伸を特定の条件で行うことによりヤング率の高い多孔膜を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、様々な多孔膜が開発されており、これらの用途としては電池用セパレータ、電解コンデンサー用隔壁、各種フィルター、透湿防水膜、限外濾過膜、精密濾過膜等多種におよんでいる。各用途に従い要求される性能も種々異なる。これらの多孔膜の代表的な製造方法は、合成樹脂に該合成樹脂よりも溶剤に抽出され易い液体又は固体を混合分散し、溶剤で抽出する方法がある。特公平5-62130号公報には（A）ポリ-

4メチルペンテン-1あるいはポリ-3メチルブテン-1樹脂10～90重量%に対して（B）脂肪族化合物及び脂環式化合物の中から選ばれる常温固形で（A）成分として使用する樹脂より融点が低く、抽出可能な成分90～10重量%からなる樹脂組成成分から膜状体を形成し、該膜状体を延伸後（B）成分の抽出処理を行うかあるいは（B）成分の抽出処理後延伸する多孔化透過性フィルムの製造方法が記載されている。また、特開平6-240036号公報には分子量 $7\times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、（重量平均分子量/数平均分子量）が10～300のポリオレフィン10～50重量%と、溶媒50～90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押し出し、冷却することにより未延伸のゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの結晶分散温度以下の温度で少なくとも1軸方向に1.2～10倍に延伸し、続いて結晶分散温度～融点 $+10^{\circ}\text{C}$ の温度で、少なくとも1軸方向に1.2～10倍に延伸し、しかる後残存溶媒を除去してポリオレフィン微多孔膜を製造する方法が記載されている。

【0003】また、これらの多孔膜の用途の一つとしては特開平2-77108号公報に記載の高融点ポリオレフィン系樹脂多孔膜層と低融点ポリオレフィン系樹脂多孔膜層との積層体からなるセパレーターがある。この発明によれば、短絡が発生して電池内に過大な電流が流れ熱が発生した場合、低融点ポリオレフィン系樹脂多孔膜層は、それを構成する樹脂が溶融し閉塞封止され、電流の流れを止めて過熱を抑制するという機能（シャットダウン）を有する。また、高融点ポリオレフィン系樹脂多孔膜層は溶融閉塞された低融点ポリオレフィン系樹脂多孔膜層を保持し短絡の再度発生（ブレイクダウン）を防止する機能があることが記載されている。このセパレータは可塑剤抽出法により製造されることが記載されている。

【0004】また、セパレーターは、電池を高エネルギー密度とする観点から薄くすることが必要であるが、電極と電極との接触を防止する観点からはある程度厚みを持たせる必要がある。このため非水溶媒型電池用セパレーターはインピーダンスが低いことが望まれる。

【0005】このような機能を有する電池は、正電極材、セパレーターおよび負電極材を重ね、必要回数巻き込んだ形態をとっている。この巻き込み操作は正電極材、セパレーターおよび負電極材を重ねた積層体をピンに必要回数巻き込んだ後、ピンを引き抜き、巻き込み体を得ている。この際セパレーターの機械的強度、特にヤング率が不足している場合、正電極材、セパレーターおよび負電極材の巻き込みが終了して、ピンを抜く際にピンが抜けず、或いは極端な場合にはセパレータに亀裂が発生する等の不具合や、セパレーターが電極間からずれて正負両電極をショートさせる等の不良を生じる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリオレフィンからなる多孔膜として種々の用途に対応できる機械的強度、特に高いヤング率を有し、且つ低いインピーダンスを有する多孔膜の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリオレフィン樹脂と可塑剤とからなる混合組成物を膜状体に成形し、延伸する工程および可塑剤を抽出する工程を含むポリオレフィンからなる多孔膜の製造方法において、第1延伸を特定の条件で行うことにより高いヤング率を有し、且つ低い見掛けインピーダンスを有する多孔膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤とからなる混合組成物を膜状体に成形し、第1延伸する工程、第2延伸する工程および可塑剤を抽出する工程を含むポリオレフィンからなる多孔膜の製造方法において、 $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度で、少なくとも1方向に1.5～3.0倍延伸（第1延伸）することを特徴とするポリオレフィン多孔膜の製造方法を提供するものである。前記方法で得られるポリオレフィン多孔膜はヤング率 $40\text{Kg/mm}^2$ 以上を有し、且つ好ましくは見掛けインピーダンスが $25\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下である

【0009】また、本発明は上記の発明において膜状体が互いに異なる融点を有する少なくとも層（A）、層（B）の2層からなるポリオレフィン積層多孔膜の製造方法を提供するものである。更に、本発明は（1）混合組成物を溶融押し出し、膜状体にする工程、（2）膜状体を $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度で少なくとも1方向に1.5～3.0倍延伸する（第1延伸）工程、（3）第1延伸した膜状体から可塑剤を抽出する工程、（4）膜状体の融点未満の温度、または膜状体が積層体である場合にはそれらの層の中で最も低い融点を有する層の融点未満の温度で1.2～2.5倍で延伸（第2延伸）する工程からなる多孔膜の製造方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明に用いるポリオレフィン樹脂としてはポリ-3-メチルブテン-1、ポリブテン-1、ポリプロピレン、ポリ（4-メチルペンテン-1）、ポリエチレンまたは、これらの樹脂の混合樹脂であってもよい。これらのうちポリ（4-メチルペンテン-1）樹脂は高い融点が要求される多孔膜として特に好ましい。

【0011】本発明で云うポリ（4-メチルペンテン-1）樹脂は4-メチルペンテン-1のホモポリマーまたは炭素数2～12の $\alpha$ -オレフィンを共重成分として用いた共重合体を含むものとする。共重成分としては具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルブテン-1、オクテン-1、ステレ

ン、ビニルシクロヘキセン等を含む。これらの共重成分はポリマー中40質量%以下、好ましくは20質量%以下であることが望ましい。また、多孔膜自体が好ましくは $180^{\circ}\text{C}$ 以上の融点を有することが温度の上昇に対して膜の形状を安定に維持する意味で望ましい。ポリオレフィン樹脂のうちポリエチレン（エチレンを主体とした $\alpha$ -オレフィンとの共重合体も含む）、エチレン-プロピレン共重合体、およびポリ（ブテン-1）等から選択された樹脂からなる融点が好ましくは $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ の層と前記などの樹脂からなるこれより融点の高い層とを積層して用いることもできる。融点の高い層を構成するポリオレフィン樹脂としてはポリ（4-メチルペンテン-1）樹脂が好ましい。

【0012】また、多孔膜単層を構成する樹脂は、ポリオレフィンの混合樹脂であってもよい。混合樹脂の場合は、その層を構成する混合樹脂のうち、融点が高い樹脂が混合樹脂合計の50質量%を超える量を占めるように混合割合を定めることが望ましい。ここで、融点とは示差走査熱量計（DSC30、Mettler社製）を用い試料10mgを窒素気流下で昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて室温より昇温し測定したときの融解に伴う吸熱ピーク温度を意味する。層が混合樹脂からなっている場合は複数の吸熱ピークが現れる場合があるが、それらのピークの中で最も大きいピーク面積を持つピークの温度をその層の融点とする。

【0013】本発明で使用する可塑剤としては、ポリ（4-メチルペンテン-1）、ポリブテン-1、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂を可塑化するものであり、例えば、フタル酸、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジドデシル等のフタル酸ジエステル、炭素数2～4の脂肪族ジアルコールと炭素数2～9の脂肪族ジカルボン酸（炭素数2～4の脂肪族ジアルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール等を挙げることができ、炭素数2～6の脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸等）との縮合系高分子、ラクトン類（プロピオラクトン、ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等）の開環重合系高分子等の脂肪族系ポリエステル、リン酸エステル、グリコールエステル、エポキシ化合物が例示される。この中でもフタル酸ジエステルが好ましい。さらに、前記可塑剤の2種類以上の混合物も使用することができる。

【0014】ポリオレフィン樹脂に可塑剤を配合して混合組成物を得る。混合方法は可塑剤が均一に混合されるものであれば特に制限はない。例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、固定式V型ブレンダー、タンブラー、ボールミル等による混合後押出機で溶融混練す

る方法、または押出機に両者を同時に投入し直接溶融混練する方法などがある。また、積層多孔膜の場合は、好ましくは融点150℃以上の一つの層を形成するためのポリオレフィン樹脂とこれとは異なる100~140℃の融点を有する他の層を形成するためのポリオレフィン樹脂との両樹脂の各々に可塑剤を配合した、別々の混合組成物を調製すればよい。樹脂と可塑剤との配合割合は樹脂100質量部に対して可塑剤好ましくは50~120質量部であり、更に好ましくは60~100質量部、特に好ましくは70~90質量部である。

【0015】この混合組成物は必要によりペレット化したのち、押出温度180~340℃、好ましくは200~280℃で溶融押出し、膜状物（フィルム）に成形することができる。積層膜状物の場合は溶融共押出法によってもよいし、ダイ外で積層してもよい。この時点でのフィルムの厚さは、後の延伸比にもよるが200~200 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは、150~300 $\mu$ mである。

【0016】次いで、得られた膜状物を延伸（第1延伸）する。延伸は、テンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法等で行う。延伸は1軸延伸または2軸延伸のいずれであってもよい。2軸延伸の場合には、同時延伸または逐次延伸のいずれでもよい。第1延伸温度は-10~50℃、好ましくは0~40℃、さらに好ましくは5~30℃である。延伸温度を-10℃より高く設定することにより延伸時の破断の発生が減少し、50℃を超えない範囲に設定することにより延伸が不均一となり難い。第1延伸倍率は少なくとも1方向に1.5~3.0倍、好ましくは1.8~3.0倍で延伸を行う。延伸倍率が1.5倍以上であることにより得られる多孔膜のヤング率が低くならず、3.0倍未満であることにより、フィルムの裂け現象が発生し難くなるので好ましい。2軸延伸の場合には、面積倍率が好ましくは2~9倍、さらに好ましくは好ましくは4~9倍である。この第1延伸条件により得られる多孔膜のヤング率は理由は不明であるが40kg/mm<sup>2</sup>以上に維持され、また、見掛けインピーダンスが25 $\Omega$ ・cm<sup>2</sup>以下に維持される。

【0017】第1延伸、または第2延伸された膜状体または積層膜状体から可塑剤を抽出する。このための溶媒としては、ポリ（4-メチルペンテン-1）、ポリ（ブテン-1）もしくはポリエチレン等の膜材となるポリオレフィン樹脂を溶解せず、可塑剤を溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、トリクロロメタン、トリクロロエタン等のハロアルカン、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル等の低級カルボン酸エステル、メタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などの溶媒を例示できる。

【0018】溶媒による抽出方法は好ましくは温度5~

150℃、更に好ましくは10~100℃、特に好ましくは15~50℃の抽出溶媒中に好ましくは0.5~360分、更に好ましくは3~120分、特に好ましくは5~60分放置する。また、適宜振動を加え抽出を加速することができる。可塑剤抽出後は多孔膜の乾燥のため温度40~120℃、時間0.25~360分間の条件で熱処理をすることが好ましい。

【0019】可塑剤抽出後の延伸された膜状体または積層膜状体は、さらに延伸倍率1.2~2.5倍、好ましくは1.5~2.0倍で延伸（第2延伸）される。第2延伸の延伸倍率を1.2倍以上に設定することにより延伸多孔膜の見掛けインピーダンスが低い範囲に保て、また2.5倍以下に設定することにより膜状体（フィルム）に裂けや破断が生じるのを避けることができる。

【0020】第2延伸の延伸温度は好ましくは膜状体の融点未満の温度、または膜状体が積層体である場合にはそれらの層の中で最も低い融点を有する層の融点未満の温度であることが好ましい。積層体が例えば、ポリ（4-メチルペンテン-1）樹脂からなる層とポリ（ブテン-1）樹脂からなる層の場合には好ましくは0~120℃、更に好ましくは5~80℃、特に好ましくは10~50℃である。第2延伸の延伸温度が0℃以上であることにより延伸時の破断が起こり難くなり、120℃以下であることにより延伸が不均一となり難い。また、積層膜状体の場合、120℃以下であることにより低融点のポリオレフィン樹脂層の孔が部分的に閉塞し貫通孔が減少するのを防ぐ意味でも望ましい。

【0021】本発明の多孔膜の形態としては、ポリオレフィン樹脂からなる多孔膜単独あるいは融点150℃以上の層（A）と、融点100~140℃の層（B）との少なくとも2層の積層多孔膜が挙げられる。用途の1例として、電池用のセパレーターとしてポリ（4-メチルペンテン-1）樹脂の多孔膜を用いる場合には、シャットダウンをしやすくし、またブレイクダウン防止の観点から積層多孔膜であることが好ましい。この積層多孔膜としては、ポリ（4-メチルペンテン-1）樹脂からなる多孔膜（A層）と、多孔膜の層（B）との積層物が好ましい。積層多孔膜の層構成としては積層の数又は順序に制限はなく、（A）層／（B）層の2層構成、（A層）／（B）層／（A）層、（B）層／（A）層／（B）層の3層構成などが挙げられる。中でも、（A層）／（B）層／（A）層が好ましい。また、多孔膜単層または積層多孔膜はそれぞれ延伸された形態で用いられることが好ましい。

【0022】電池用セパレーターとして積層多孔膜を用いる場合、ポリ（4-メチルペンテン-1）多孔膜（A層）の厚さとしては、積層構造のつくり易さ、積層構造体として過度に厚くないこと、あるいは短絡発生の可能性を低下させること等の観点から、3~20 $\mu$ mが好ましく、5~15 $\mu$ mであることがさらに好ましい。

【0023】また、層(B)を構成するポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、およびポリ(ブテン-1)を例示することができる。これらの中でもポリエチレンおよびポリ(ブテン-1)が好ましく、ポリ(ブテン-1)が更に好ましい。ポリオレフィン系樹脂多孔膜層の厚さは、3 $\mu$ m以上が好ましくは5~15 $\mu$ mであることがさらに好ましい。さらにシャットダウン機能を損なわない範囲であれば、他の樹脂(例えばポリプロピレン)と混合しても構わない。

【0024】本発明の多孔膜は単層、積層多孔膜に拘わらず、好ましくは10~50 $\mu$ m、更に好ましくは15~30 $\mu$ mの厚みをもつことが望ましい。多孔膜の厚みが50 $\mu$ mを超える程度になると、例えば多孔膜を電池用セパレータに使用した場合、電池1個あたりの両電極とセパレータとの積層物の巻き込み数が減るために電池容量の低下が生じ好ましくない。また、厚みが10 $\mu$ mより小さいと膜としての機械的強度が不足するので好ましくない。

【0025】本発明の製造方法によって得られる多孔膜は、ヤング率40kg/mm<sup>2</sup>以上であり、好ましくは50kg/mm<sup>2</sup>以上である。ここで、ヤング率とは、JIS K7127に記載の計算方法で求めた引張弾性率であり、多孔膜のヤング率が40kg/mm<sup>2</sup>より小さいと電池用セパレータとして使用した場合、電池製造時の両電極とセパレータとの巻き込み操作でピン抜け不良を起こし易く、更に高速で巻き取る際には巻きじわが入りやすく生産性が著しく低下するので好ましくない。

【0026】ヤング率と共に見掛けインピーダンスが好ましくは25 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、更には20 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが望ましい。見掛けインピーダンスが25 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ を超えると電池に使用する際、充分な充放電特性が得難くなるので好ましくない。本発明で見掛けインピーダンスとは、室温(23℃)において多孔膜に非水溶媒系電解液(プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの体積比1:1の混合溶媒に1mol/リットルの過塩素酸リチウムを溶解したもの)を含浸させた後、多孔膜の両面に電極(Pt電極)を接触させた状態で交流(100KHz, 0.1V)を印加し測定された抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )であり、非水溶媒系電解液の抵抗成分を含んだ形で測定されたものである。

【0027】また、得られる多孔膜の空孔率は、好ましくは25~60%、より好ましくは30~45%である。尚、本発明での空孔率とは、例えばポリ(4-メチルペンテン-1)樹脂からなる単層多孔膜の場合は単層の空孔率を意味し、またはポリ(4-メチルペンテン-1)樹脂からなる層を含む積層多孔膜の場合は積層多孔膜全層の平均空孔率を意味する。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例、比較例における測定は下記方法に依った。

#### 1. 空孔率

試料(5cm×5cm)をミネラルオイル(Aldrich社製)に6時間浸漬し、表面のミネラルオイルを十分に拭き取った後の重量(W2)を測定し、該試料の浸漬前の重量(W1)及びミネラルオイルの密度( $\rho$ )より空孔体積(V1)を次式: $V1 = (W2 - W1) / \rho$ により求めた。空孔率(P)は、見掛け体積(V2:厚さ及び寸法により計算される値)と空孔体積(V1)とから、次式: $P = (V1 / V2) \times 100 (\%)$ により計算した。

#### 【0029】2. ヤング率

引張強度測定機(株)オリエンテック社製テンシロンRTM-100型)を用いて、幅10mm×長さ100mmの多孔膜もしくは積層多孔膜の試験片を、チャック間距離50mm、引張速度20mm/分の条件下で引張強度を測定し、JIS K7127に記載の計算方法でヤング率を求めた。

#### 【0030】3. インピーダンス

得られた積層多孔膜に電解液(プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの体積比1:1の混合溶媒に1mol/リットルの過塩素酸リチウムを溶解したもの)を含浸させた後、5cm<sup>2</sup>の白金電極2枚で挟んで固定して測定セルとした。この測定セルをLCRメーター(Yokogawa Hewlett Packard社製、4274型)を用いて測定セルの電極間に100KHz、0.1Vの交流を印加して交流電気抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )を測定した。この時の交流電気抵抗を多孔膜の見掛けインピーダンスとした。尚、非水溶媒系電解液の含浸性が悪い場合、あらかじめ1,2-ジメトキシエタンを多孔膜に含浸させた後、多孔膜中の1,2-ジメトキシエタンを上記非水溶媒系電解液と置換し測定することが望ましい。

#### 【0031】4. ピン抜けテスト

同一製造条件で得られた多孔膜から幅43mm、長さ500mmに切り出した試料5枚を用意した。直径4.5mm、長さ60mm、スリット幅1mmのSUS製の割ピンのスリット部(C)に2枚重ねた多孔膜の端部を挟み込む。はじめに多孔膜のみを50mmピンに巻き込み、その後幅38mm、長さ400mm、厚み150 $\mu$ mの2枚の銅板を、多孔膜/銅板/多孔膜/銅板となるように積み重ねた積層体を2秒/1回転の速さでピンに巻き込み、巻き込みが終了したものを粘着テープで固定し評価用巻き込み物(D)とした。出来上がった巻き込み物(D)から割ピン(C)を引き抜き、ピン抜きテストを行った。ピンを引き抜いた時に巻き込み物(D)の形状を壊さず割ピン(C)が抜けたものを○、巻き込み物(D)の中心部の多孔膜が割ピン(C)に引っ張られ

ながら抜け、巻き込み物 (D) がたけのこ状になったもの、もしくは巻き込み物 (D) から割ピン (C) が抜けなかったものを×とした。評価は同一製造条件で得た多孔膜で作成した5個の巻き込み物 (D) を用いて行い、3回以上が○であった場合を○とし、3回以上が×であった場合を×とした。

【0032】(実施例1～2, 比較例1) ポリ(4-メチルペンテン-1) (三井石油化学工業株式会社製、商品名: TPX、融点235℃) 100質量部に対し、70質量部のフタル酸ジオクチルを260℃で熔融混合して、ペレット化した。得られたペレットを270mm幅のTダイの設置された押出機を用い、温度240℃で膜状に熔融成形し140℃のチルロール上で冷却して、原反(膜状体)フィルムを得た。原反フィルムを金属ロール間で温度20℃、表1に示す延伸倍率(第1延伸倍率の欄に表示)でMD方向(原反の長さ方向)に延伸(第1延伸)を行った後、金属ロール上で温度70℃で1分間熱処理を行った。この延伸されたフィルムに30℃のイソプロピルアルコール中で5分間超音波を当てながら可塑剤の抽出処理をした。さらに、アセトン中で1分間処理した後、風乾した。その後、金属ロール間で温度25℃、表1に示す延伸倍率(第2延伸倍率の欄に表示)で可塑剤抽出前の延伸と同一方向に延伸(第2延伸)した。その後金属ロール上、温度70℃で1分間熱処理を行って多孔膜を得た。得られた多孔膜の厚さ、空孔率、ヤング率及びインピーダンスを測定し、さらにピン抜けテストを行い、その結果を表1に示した。

【0033】(比較例2) 第1延伸温度を70℃で行ったことを除き、実施例1と同じに行った。結果を表1に示した。

【0034】(実施例3～6, 比較例3～5) (B層)を形成するためにポリ(ブテン-1) (三井石油化学工業株式会社製、商品名: ビューロン、融点123℃) 100質量部に対し、100質量部のフタル酸ジオクチルを2軸押出機を用いて230℃で熔融混合しペレット化した。同じく(A層)を形成するため、ポリ(4-メチルペンテン-1) (三井石油化学工業株式会社製、商品名: TPX、融点235℃) 100質量部に対し、70質量部のフタル酸ジオクチルを260℃で同様に熔融混合してペレット化した。得られたペレットを370mm

幅の3層共押出用Tダイの設置された3台の押出機を用い温度240℃でA層/B層/A層の積層構成で膜状に熔融成形し、140℃のチルロール上で冷却して、積層膜状体を得た。積層膜状体をロール間において温度20℃、表2に示す延伸倍率(第1延伸倍率の欄に表示)でMD方向に延伸(第1延伸)した後、金属ロール上で温度70℃で1分間熱処理を行って積層多孔膜を得た。積層多孔膜を構成する各層の厚みの比はA層/B層/A層=2:1:2であった。得られた積層多孔膜の厚さ、空孔率、ヤング率及びインピーダンスを測定し、ピン抜けテストを行い、その結果を表2に示した。

【0035】(実施例7) (B)層を形成するためにポリ(ブテン-1) (三井石油化学工業株式会社製、商品名: ビューロン、融点123℃) 100質量部に対し、100質量部のフタル酸ジオクチルを2軸押出機を用いて230℃で熔融混合しペレット化した。同じく(A層)を形成するため、ポリ(4-メチルペンテン-1) (三井石油化学工業株式会社製、商品名: TPX、融点235℃) 100質量部に対し、70質量部のフタル酸ジオクチルを260℃で同様に熔融混合してペレット化した。得られたペレットを370mm幅の3層共押出用Tダイの設置された3台の押出機を用い温度240℃でA層/B層/A層の積層構成で膜状に熔融成形し、140℃のチルロール上で冷却して、積層膜状体を得た。積層膜状体を温度18℃、TD方向(原反の長さ方向に垂直)延伸倍率2.5倍、MD方向延伸倍率1.5倍の条件でテンター法を用いて逐次2軸延伸(第1延伸)した後、金属ロール上で温度70℃で1分間熱処理を行った。この延伸された積層フィルムを連続的に30℃のイソプロピルアルコール中で超音波を当てながら5分間処理した。乾燥後、ロール間において温度25℃、延伸倍率1.3倍でMD方向に延伸(第2延伸)した後、金属ロール上で温度70℃で2分間熱処理を行って積層多孔膜を得た。積層多孔膜を構成する各層の厚みの比はA層/B層/A層=2:1:2であった。得られた積層多孔膜の厚さは33μm、ヤング率61kg/mm<sup>2</sup>、インピーダンス11Ω・cm<sup>2</sup>、空孔率33%であり、ピン抜けテストは○であった。結果を表2に示した。

【0036】

【表1】

表1

	第1延伸 倍率	第2延伸 倍率	フィルム 厚みμm	ヤング率 kg/mm <sup>2</sup>	インピーダンス (Ω・cm <sup>2</sup> )	空孔率 %	ピン抜け テスト
比較例1	1.0	1.5	31	31	16.0	37	×
比較例2	1.8	1.5	29	53	45.0	38	○
実施例1	1.8	1.5	30	51	11.5	38	○
実施例2	2.0	1.5	29	58	8.0	38	○

【0037】

【表2】

表 2

	第1延伸 倍率	第2延伸 倍率	フィルム 厚み $\mu\text{m}$	ヤング率 $\text{kg}/\text{mm}^2$	インピーダンス ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	空孔率 (%)	ビード テスト
比較例3	1.0	1.5	31	26	16.5	35	×
比較例4	1.1	1.5	30	28	17.0	35	×
比較例5	1.3	1.5	29	34	16.0	36	×
実施例3	2.0	1.5	31	55	15.0	37	○
実施例4	2.0	1.2	28	51	21.0	37	○
実施例5	2.5	2.0	30	65	14.0	37	○
実施例6	1.5	1.3	28	42	22.0	36	○
実施例7	2.5/1.5*	1.3	33	61	11.0	33	○

\* : TD/MD方向延伸倍率

【0038】

【発明の効果】本発明によるポリオレフィン樹脂と可塑剤とからなる混合組成物から多孔膜を製造するに際して第1延伸時の条件を $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度、少なくとも1方向へ1.5～3.0倍、延伸することによって、高いヤング率を有し、且つインピーダンスの低い多孔膜を得ることができた。具体例として、ポリ(4-メチルペンテン-1)樹脂からなる多孔層及びポリ(4-メチルペンテン-1)樹脂からなる多孔層とポリ(ブテン-

1)からなる多孔膜との積層多孔膜は高いヤング率と低いインピーダンスを有し、これらの多孔膜からなる電池用セパレータは、製造時のピン抜け不良の防止による生産性の向上、電池用セパレータに要求されるシャットダウン機能、ブレイクダウンの防止機能を具備し、電池の高エネルギー密度化、電池の安全性向上に寄与する。しかも、ヤング率が高いので電池用セパレータ以外の用途にも使用しうる多孔膜の製造方法である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 8 L 23:02

(72)発明者 諏佐 友雄

福島県いわき市勿来町白米林の中30-157

(72)発明者 水野 斌也

茨城県土浦市東崎町13-1-201